

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/064519 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/90 //  
(A01N 43/90, 55/10, 47/38, 43:653)

(DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782  
Brühl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012767

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. November 2003 (14.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 53 584.1 15. November 2002 (15.11.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TORMO I BLASCO,  
Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach  
(DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen  
18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMAN, Eber-  
hard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppen-  
heim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8,  
67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried  
[DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

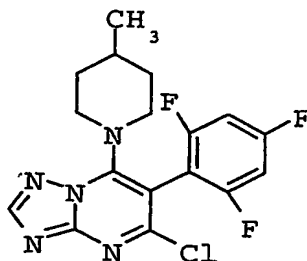
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON A TRIAZOLOPYRIMIDINE DERIVATIVE AND AZOLES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES UND AZO-  
LEN



(I)

(57) Abstract: Disclosed are fungicidal mixtures containing  
A) a triazolo-pyrimidin derivative of formula (I), and  
B) an azole derivative or the salts or addition compound  
thereof selected among bromuconazole, difenoconazole,  
diniconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole,  
hexaconazole, prochloraz, tetraconazole, triflumizole,  
flutriafol, myclobutanil, penconazole, simeconazole,  
ipconazole, triticonazole, and prothioconazole as active  
components in a synergistically effective quantity, methods  
for controlling plant-pathogenic fungi by means of mixtures  
of compounds I and II-XVIII, substances containing said  
mixtures, and the use of compounds I and II-XVIII for  
producing such mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten A) das Triazolo-pyrimidin-Derivat der Formel  
(I), und B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus Bromuconazole, Difenconazole, Diniconazole, Fen-  
buconazole, Fluquinconazole, Flusilazole, Hexaconazole, Prochloraz, Tetraconazole, Triflumizole, Flutriafol, Myclobutanil, Pen-  
conazole, Simeconazole, Ipconazole, Triticonazole und Prothioconazole; in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur  
Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II-XVIII, sie enthaltende Mittel und die  
Verwendung der Verbindungen I und II-XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen.

BEST AVAILABLE COPY

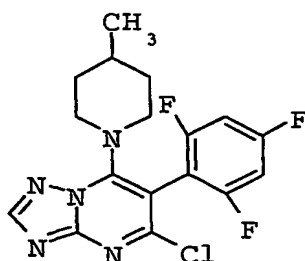
WO 2004/064519 A1

## FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES UND AZOLEN

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

10 A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

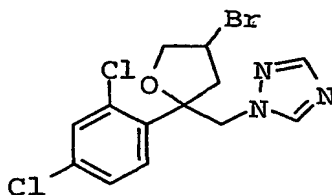


I

20 und

B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

25 (1) Bromuconazole der Formel II



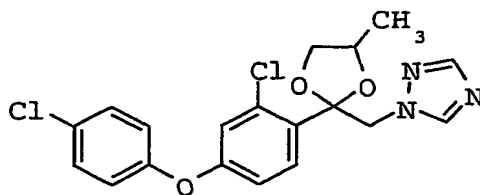
II

30

und

(2) Difenoconazole der Formel III

35



III

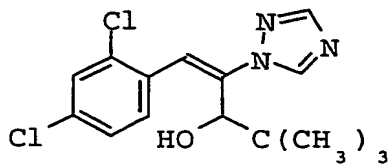
40

und

45

## 2

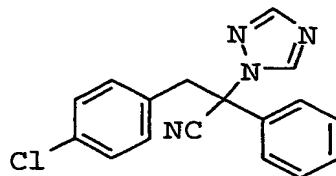
(3) Diniconazole der Formel IV



IV

und

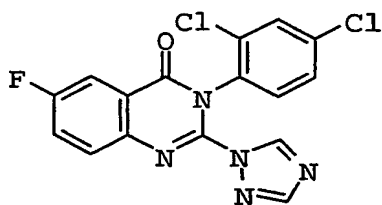
(4) Fenbuconazole der Formel V



V

und

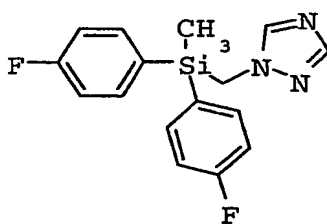
(5) Fluquinconazole der Formel VI



VI

und

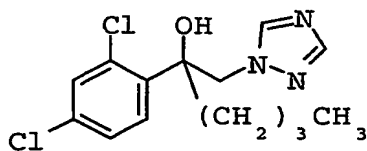
(6) Flusilazole der Formel VII



VII

und

(7) Hexaconazole der Formel VIII



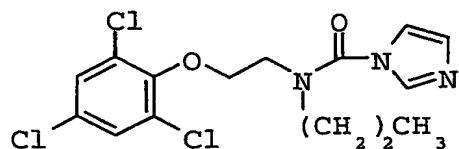
VIII

und

3

(8) Prochloraz der Formel IX

5

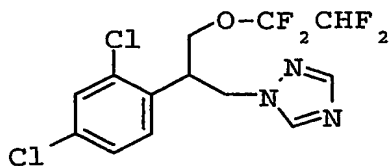


IX

und

10

(9) Tetraconazole der Formel X



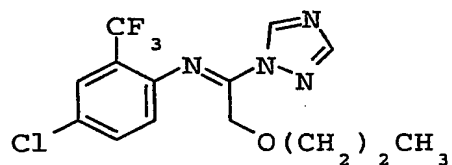
X

15

und

20

(10) Triflumizole der Formel XI

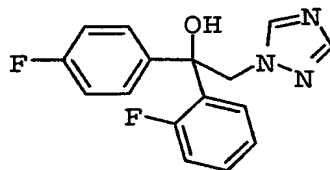


XI

und

25

(11) Flutriafol der Formel XII



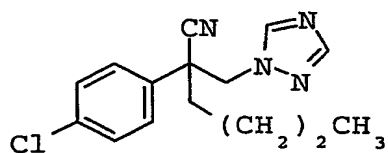
XII

30

und

35

(12) Myclobutanil der Formel XIII



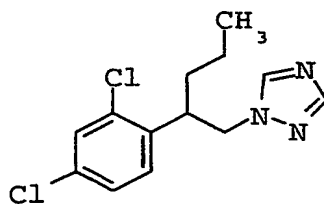
XIII

und

40

(13) Penconazole der Formel XIV

45

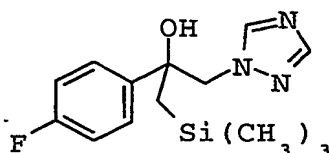


XIV

und

(14) Simeconazole der Formel XV

5



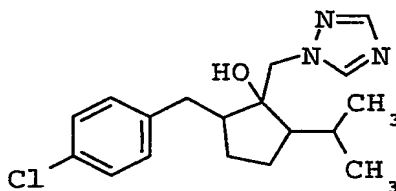
XV

und

10

(15) Ipconazole der Formel XVI

15



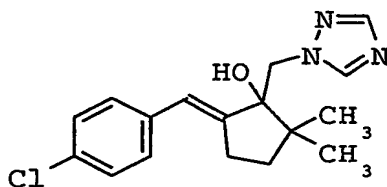
XVI

und

20

(16) Triticonazole der Formel XVII

25

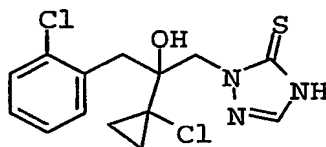


XVII

und

30

(17) Prothioconazole der Formel XVIII



XVIII

35 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII und die Verwendung der Verbindung I  
40 mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-  
45 6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO-A 98/46607).

## 5

Mischungen von Triazolopyrimidin-Derivaten mit anderen Wirkstoffen sind allgemein aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von 5 Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

10 Die Azolderivate II bis XVIII, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

- Bromuconazole (II), 1-[4-Brom-2-(2,4-dichlor-phenyl)-tetrahydrofuran-2-ylmethyl]-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990);
- 15 Difenconazole (III), 1-{2-[2-Chlor-4-(4-chlor-phenoxy)-phenyl]-4-methyl-[1,3]dioxolan-2-ylmethyl}-1H-[1,2,4]triazol: GB-A 2 098 607;
- Diniconazole (IV), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-4,4-dimethyl-2-[1,2,4]triazol-1-yl-pent-1-en-3-ol: CAS RN [83657-24-3];
- 20 Fenbuconazole (V), 3-(4-Chlor-phenyl)-2-phenyl-2-[1,2,4]triazol-1-yl-propionitril: EP-A 251 775;
- Fluquinconazole (VI), 3-(2,4-Dichlor-phenyl)-6-fluor-2-[1,2,4]triazol-1-yl-3H-quinazolin-4-on: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);
- 25 Flusilazole (VII), 1-([Bis-(4-fluor-phenyl)-methyl-silanyl]-methyl)-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);
- Hexaconazole (VIII), 2-(2,4-Dichlor-phenyl)-1-[1,2,4]triazol-1-yl-hexan-2-ol: CAS RN [79983-71-4];
- 30 Prochloraz (IX), Imidazol-1-carbonsäure-propyl-[2-(2,4,6-trichlor-phenoxy)-ethyl]-amid: US-A 3 991 071;
- Tetraconazole (X), 1-[2-(2,4-Dichlor-phenyl)-3-(1,1,2,2-tetrafluor-ethoxy)-propyl]-1H-[1,2,4]triazol: Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);
- 35 Triflumizole (XI), (4-Chlor-2-trifluormethyl-phenyl)-(2-propoxy-1-[1,2,4]triazol-1-yl-ethyliden)-amin: JP-A 79/119 462;
- Flutriafol (XII), 1-(4-Fluor-phenyl)-1-(2-fluor-phenyl)-2-[1,2,4]triazol-1-yl-ethanol: CAS RN [76674-21-0];
- 40 Myclobutanil (XIII), 2-(4-Chlor-phenyl)-2-[1,2,4]triazol-1-yl-methyl-pentan-nitril: CAS RN [88671-89-0];
- Penconazole (XIV), 1-[2-(2,4-Dichlor-phenyl)-pentyl]-1H-[1,2,4]triazol: Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 712;
- Simeconazole (XV), 1-(4-Fluor-phenyl)-2-[1,2,4]triazol-1-yl-1-trimethylsilanyl-ethanol: The BCPC Conference Pests and Diseases 2000, S. 557-562;
- 45

## 6

Ipconazole (XVI), 2-(4-Chlor-benzyl)-5-isopropyl-1-[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-cyclopentanol: EP-A 267 778;

Triticonazole (XVII), 5-(4-Chlor-benzyliden)-2,2-dimethyl-1-[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-cyclopentanol: EP-A 378 953; und

- 5 Prothioconazole (XVIII), 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlor-phenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-thion: WO 96/16048.

- Aus den EP-A 531 837, EP-A 645 091 und WO 97/06678 sind fungizide  
10 Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente eines der Azole II bis XVIII enthalten.

- Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirk-  
15 stoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

- 20 Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen üblicherweise Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungs-  
25 mechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

- Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungs-  
volle Bekämpfung von Schadpilzen lagen der vorliegenden Erfindung  
30 die Aufgabe zugrunde, weitere Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere für bestimmte Indikationen, zur Verfügung zu stellen.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit Mi-  
35 schungen gelöst wird, welche als Wirkstoffe das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente einen Wirkstoff aus der Gruppe der Azole II bis XVIII enthält.

- 40 Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindung I und einer der Verbindungen II bis XVIII nacheinander Schadpilze besser bekämp-  
45 fen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

## 7

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

5

Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVIII.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein  
10 geringer Anteil an Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Triazolopyrimidin-Derivat und Azol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 100:1 bis 1:100, bevorzugt 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

15 Die Verbindungen I und II bis XVIII sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

20 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlen-  
25 säure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-  
30 atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie  
35 Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

40 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die  
45 Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.



## 8

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Bromuconazole.

5 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Difeniconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Diniconazole.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Fenbuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Fluquinconazole.

15 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Flusilazole.

20 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Hexaconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prochloraz.

25 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Tetraconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triflumizole.

30 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Flutriafol.

35 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Myclobutanil.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Penconazole.

40 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Simeconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Ipconazole.

45 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triticonazole.

## 9

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prothioconazole.

- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die  
5 reinen Wirkstoffe I und II bis XVIII ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 10 Die Mischungen aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII bzw. die Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen,  
15 insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Basidiomyceten*, *Phycomyceten* und *Deuteromyceten* aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.
- 20 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-  
25 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.
- Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an  
30 Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* an Äpfeln, *Bipolaris*- und *Drechs-*  
35 *lera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln  
40 und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.
- Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung  
45 von echten Mehltaupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

## 10

Daneben sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch bevorzugt gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* wirksam, insbesondere gegen *Phytophthora infestans* in Kartoffeln und Tomaten.

- 5 Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch zur Bekämpfung von Reispathogenen geeignet.

- Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an
- 10 Fungizide, die im Getreide- oder Obstbau angewandt werden. Gravierende Unterschiede bestehen in modernen Reisanbausystemen: Neben der in vielen Ländern üblichen Spritzapplikation wird das Fungizid dabei direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die
- 15 Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert wird. Eine hohe Systemik ist daher für Reisfungizide essentiell. Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik
- 20 der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

- Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus* und *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani*) sind die Erreger der bedeutend-
- 25 sten Krankheiten von Reispflanzen. *Rhizoctonia solani* ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse *Agaricomycetidae*. Dieser Pilz befällt die Pflanze nicht wie die meisten anderen Pilze über Sporen, sondern über eine Mycelinfektion.

30

Aus diesem Grund sind Erkenntnisse zur fungiziden Wirkung von Getreide- oder Obstbau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

- Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis
- 35 XVIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- 40 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

- 45 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindung I bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

## 11

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis XVIII liegen entsprechend bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

- 5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII oder deren Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- Die Anwendung der Verbindungen I und II bis XVIII, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

- 40 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

## 12

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP),
- 5 Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Ton-erden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B.
- 10 hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-cellulose.

15

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylaryl-sulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate,
- 20 Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Form-aldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-
- 25 phenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-glykoetherace-
- 30 tal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Be-tracht.

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von middle-
- 35 rem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol,
- 40 Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

- Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemein-
- 45 sames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Träger-stoff hergestellt werden.

## 13

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-  
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Träger-  
stoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineral-  
erden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalk-  
5 stein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde,  
Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunst-  
stoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,  
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie  
Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulose-  
10 pulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95  
Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe.  
Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%,  
15 vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung  
in Wasser

## 20 A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem was-  
serlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmit-  
tel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in  
Wasser löst sich der Wirkstoff.

25

## B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zu-  
satz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst.  
Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

30

## C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von  
Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %)  
gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emul-  
35 sion.

## D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von  
Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %)  
40 gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine  
(Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen  
Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich  
eine Emulsion.

## 45 E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von  
Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen

## 14

Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

- 5 F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)  
50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- 10
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)  
75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- 15
- 20 2. Produkte für die Direktapplikation
- H) Stäube (DP)  
5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
- 25
- I) Granulate (GR, FG, GG, MG)  
0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
- 30
- J) ULV- Lösungen (UL)  
10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.
- 35

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersiven, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

40

45

## 15

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als  
5 solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung  
10 mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff  
20 ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der  
25 Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

## Anwendungsbeispiele

30

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als Stammlösung  
35 formuliert mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt. Die Wirkstoffe oder Mischungen wurden entsprechend der angegebenen Konzentration mit Wasser verdünnt.

40

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ( $\bar{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

45

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$



## 16

- $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und  
 $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

- 5 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
- 10 Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

15

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 20 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

- Anwendungsbeispiel 1 - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand
- 25 verursacht durch *Pyricularia oryzae*

- Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden
- 30 Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

35

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
40 1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(90% Befall)
2	I	4 1 0,25	33 11 0
3	V (Fenbuconazole)	1	0
45 4	VII (Flusilazole)	1	11
5	VIII (Hexaconazole)	1	11

## 17

Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
6	XI (Triflumizole)	1	11
7	XVI (Ipconazole)	1	11

5

Tabelle B - erfindungsgemäße Mischungen

Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
10	I + V 4 + 1 ppm 4:1	67	33
9	I + V 1 + 1 ppm 1:1	56	11
15	I + V 0,25 + 1 ppm 1:4	44	0
11	I + VII 4 + 1 ppm 4:1	78	41
20	I + VII 1 + 1 ppm 1:1	67	21
13	I + VII 0,25 + 1 ppm 1:4	56	11
25	I + VIII 4 + 1 ppm 4:1	67	33
15	I + VIII 1 + 1 ppm 1:1	67	11
30	I + VIII 0,25 + 1 ppm 1:4	56	0
17	I + XI 4 + 1 ppm 4:1	67	41
35	I + XI 1 + 1 ppm 1:1	56	21
19	I + XI 0,25 + 1 ppm 1:4	44	11
40	I + XVI 4 + 1 ppm 4:1	83	41

## 18

Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
21	I + XVI 1 + 1 ppm 1:1	67	21
22	I + XVI 0,25 + 1 ppm 1:4	56	11

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

10

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Braunfleckenkrankheit des Reises verursacht durch *Cochliobolus miyabeanus* bei protektiver Behandlung

- 15 Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Cochliobolus miyabeanus* inokuliert. Anschließend wurden die
- 20 Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Tabelle C - Einzelwirkstoffe

Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
23	Kontrolle (unbehandelt)	-	(80% Befall)
24	I	4	33
25	II (Bromuconazole)	16 4 1	50 25 13
26	III (Difenoconazole)	16 4 1	63 38 13
27	IV (Diniconazole)	16 4 1	25 0 0
28	IX (Prochloraz)	16 4 1	63 38 0
29	XII (Flutriafol)	16 4 1	63 25 0
30	XIII (Myclobutanil)	16 4 1	50 0 0

## 19

Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle	
5	31	XIV (Penconazole)	16	63
			4	25
			1	0
	32	XVIII (Prothioconazole)	16	63
			4	50
			1	13

10 Tabelle D - erfindungsgemäße Mischungen

Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	I + II 4 + 1 ppm 4:1	50	13
	I + II 4 + 4 ppm 1:1	75	25
20	I + II 4 + 16 ppm 1:4	75	50
	I + III 4 + 1 ppm 4:1	63	13
25	I + III 4 + 4 ppm 1:1	75	38
	I + III 4 + 16 ppm 1:4	94	63
30	I + IV 4 + 1 ppm 4:1	50	0
	I + IV 4 + 4 ppm 1:1	63	0
35	I + IV 4 + 16 ppm 1:4	88	25
	I + IX 4 + 1 ppm 4:1	63	0
40	I + IX 4 + 4 ppm 1:1	63	38
	I + IX 4 + 16 ppm 1:4	88	63
45	I + XII 4 + 1 ppm 4:1	50	0

## 20

	Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	46	I + XII 4 + 4 ppm 1:1	63	25
	47	I + XII 4 + 16 ppm 1:4	88	63
10	48	I + XIII 4 + 1 ppm 4:1	50	0
	49	I + XIII 4 + 4 ppm 1:1	69	0
15	50	I + XIII 4 + 16 ppm 1:4	75	50
	51	I + XIV 4 + 1 ppm 4:1	50	0
20	52	I + XIV 4 + 4 ppm 1:1	63	25
	53	I + XIV 4 + 16 ppm 1:4	88	63
25	54	I + XVIII 4 + 1 ppm 4:1	63	13
	55	I + XVIII 4 + 4 ppm 1:1	81	50
30	56	I + XVIII 4 + 16 ppm 1:4	94	63

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

### 35 Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe be-  
 40 sprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Sporangienaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30° C auf-  
 45 gestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine

## 21

feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle E - Einzelwirkstoffe

Bei- spiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzebrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
57	Kontrolle (unbehandelt)	-	(80% Befall)
58	I	4 1	38 0
59	VI (Fluquinconazole)	4 1	0 0
60	X (Tetraconazole)	4 1	0 0
61	XVII (Triticonazole)	4 1	0 0

Tabelle F - erfindungsgemäße Mischungen

Bei- spiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
62	I + IV 4 + 1 ppm 4:1	63	38
63	I + IV 4 + 4 ppm 1:1	75	38
64	I + IV 1 + 4 ppm 1:4	63	0
65	I + X 4 + 1 ppm 4:1	63	38
66	I + X 4 + 4 ppm 1:1	75	38
67	I + X 1 + 4 ppm 1:4	50	0
68	I + XVII 4 + 1 ppm 4:1	69	38
69	I + XVII 4 + 4 ppm 1:1	75	38
70	I + XVII 1 + 4 ppm 1:4	50	0

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

## 22

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

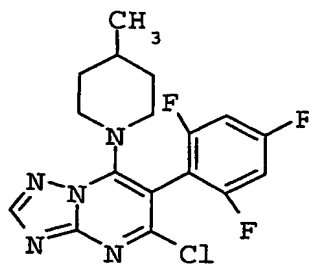
## Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5

A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

10



I

15

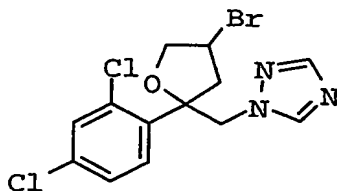
und

B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

20

(1) Bromuconazole der Formel II

25



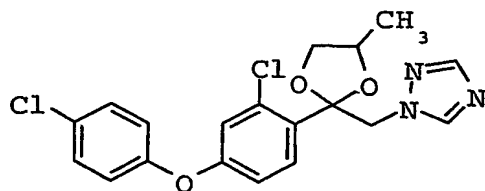
II

und

30

(2) Difenocnazole der Formel III

35

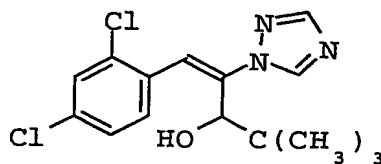


III

und

40

(3) Diniconazole der Formel IV



IV

und

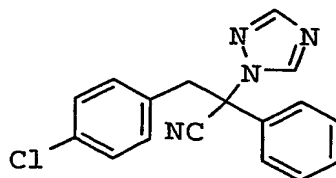
45



## 24

(4) Fenbuconazole der Formel V

5

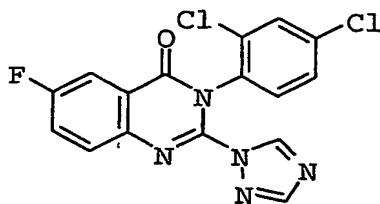


V

und

10

(5) Fluquinconazole der Formel VI



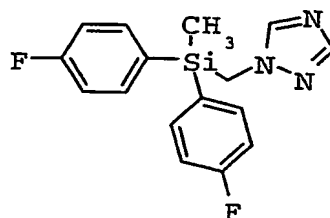
VI

15

und

(6) Flusilazole der Formel VII

20



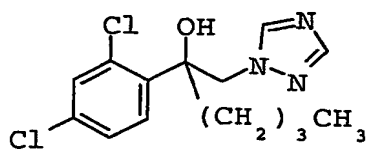
VII

25

und

(7) Hexaconazole der Formel VIII

30



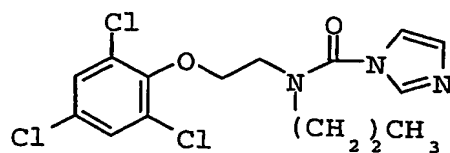
VIII

und

35

(8) Prochloraz der Formel IX

40



IX

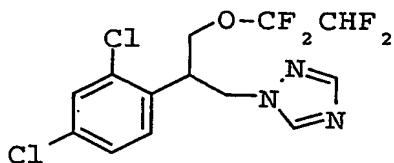
und

45

## 25

(9) Tetraconazole der Formel X

5

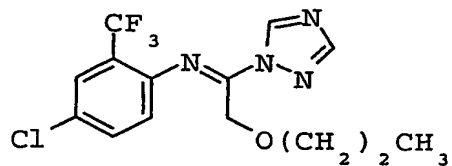


X

und

(10) Triflumizole der Formel XI

10



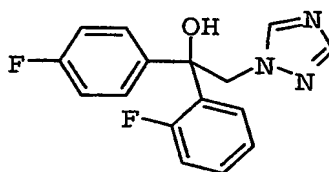
XI

15

und

(11) Flutriafol der Formel XII

20



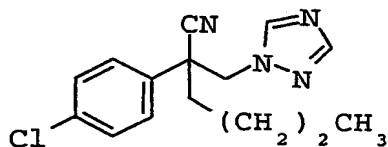
XII

und

25

(12) Myclobutanil der Formel XIII

30

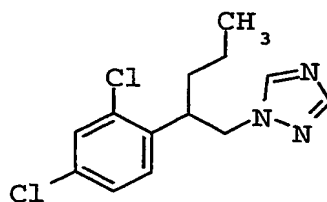


XIII

und

(13) Penconazole der Formel XIV

35



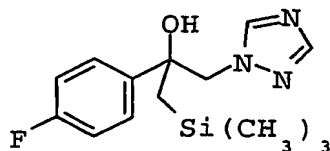
XIV

40

und

(14) Simeconazole der Formel XV

45



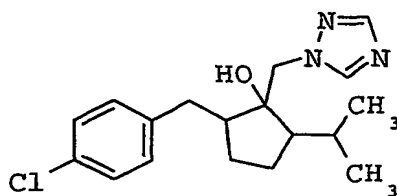
XV

26

und

(15) Ipconazole der Formel XVI

5



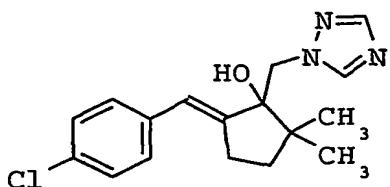
XVI

10

und

(16) Triticonazole der Formel XVII

15



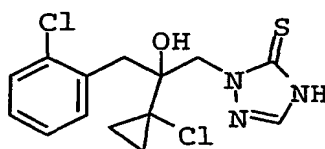
XVII

20

und

(17) Prothioconazole der Formel XVIII

25



XVIII

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass das Gewichtsverhältnis des Triazolopyrimidins der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XVIII 100:1 bis 1:100 beträgt.
3. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischungen gemäß  
35 Ansprüchen 1 oder 2 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
4. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebens-  
raum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Bö-  
40 den, Flächen, Materialien oder Räume mit dem Triazolopyrimi-  
din der Formel I gemäß Anspruch 1 und Azolen der Formel II  
bis XVIII gemäß Anspruch 1 oder den Mitteln gemäß Anspruch 3  
behandelt.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens  
eine Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1

## 27

gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 5 bis 2000 g/ha aufwendet.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* bekämpft werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei reispathogene Schadpilze bekämpft werden.
- 15 9. Saatgut enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 20 10. Verwendung der Verbindungen I und II bis XVIII gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines fungiziden Mittels gemäß Anspruch 3.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/12767

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90  
//(A01N43/90, 55:10, 47:38, 43:653)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0006! paragraph '0010! - paragraph '0011!; claims 1,2,4,5; examples 2,3,8,9,11,34,36,38-40	1-10
Y	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 2 - page 3, line 15 page 4, line 1 - line 10 page 7, line 8 - line 25 page 17, line 6 - page 18, line 19; example 2 page 26	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2004

Date of mailing of the international search report

12/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/12767

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/06678 A (BASF AG ; SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE)) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application page 1 - page 6, line 8 -----	1-10
P,A	WO 03/084330 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SCHERER MARIA (D) 16 October 2003 (2003-10-16) claim 1 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 03/12767

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0988790	A	29-03-2000	AT 240648 T	15-06-2003
			DE 69908052 D1	26-06-2003
			DE 69908052 T2	27-11-2003
			DK 988790 T3	22-09-2003
			EP 0988790 A1	29-03-2000
			ES 2203021 T3	01-04-2004
			PT 988790 T	31-10-2003
			SI 988790 T1	31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT 202779 T	15-07-2001
			AU 6576898 A	11-11-1998
			DE 69801048 D1	09-08-2001
			DE 69801048 T2	14-03-2002
			DK 975634 T3	24-09-2001
			EP 0975634 A1	02-02-2000
			ES 2160408 T3	01-11-2001
			GR 3036714 T3	31-12-2001
			PT 975634 T	28-12-2001
			WO 9846607 A1	22-10-1998
			ZA 9803055 A	11-10-1999
WO 9706678	A	27-02-1997	AT 184751 T	15-10-1999
			AU 6739696 A	12-03-1997
			BR 9609930 A	08-06-1999
			DE 59603180 D1	28-10-1999
			WO 9706678 A1	27-02-1997
			EP 0844818 A1	03-06-1998
			JP 11511143 T	28-09-1999
			US 5994382 A	30-11-1999
			ZA 9606956 A	20-03-1998
WO 03084330	A	16-10-2003	WO 03084330 A1	16-10-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/12767

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90  
//(A01N43/90,55:10,47:38,43:653)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0006! Absatz '0010! - Absatz '0011!; Ansprüche 1,2,4,5; Beispiele 2,3,8,9,11,34,36,38-40	1-10
Y	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 - Seite 3, Zeile 15 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 25 Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 19; Beispiel 2 Seite 26 ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2004


Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/12767

## C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/06678 A (BASF AG ; SCHWALGE BARBARA (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE)) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 6, Zeile 8 -----	1-10
P,A	WO 03/084330 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SCHERER MARIA (D) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) Anspruch 1 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0988790	A	29-03-2000	AT 240648 T	15-06-2003
			DE 69908052 D1	26-06-2003
			DE 69908052 T2	27-11-2003
			DK 988790 T3	22-09-2003
			EP 0988790 A1	29-03-2000
			ES 2203021 T3	01-04-2004
			PT 988790 T	31-10-2003
			SI 988790 T1	31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT 202779 T	15-07-2001
			AU 6576898 A	11-11-1998
			DE 69801048 D1	09-08-2001
			DE 69801048 T2	14-03-2002
			DK 975634 T3	24-09-2001
			EP 0975634 A1	02-02-2000
			ES 2160408 T3	01-11-2001
			GR 3036714 T3	31-12-2001
			PT 975634 T	28-12-2001
			WO 9846607 A1	22-10-1998
			ZA 9803055 A	11-10-1999
WO 9706678	A	27-02-1997	AT 184751 T	15-10-1999
			AU 6739696 A	12-03-1997
			BR 9609930 A	08-06-1999
			DE 59603180 D1	28-10-1999
			WO 9706678 A1	27-02-1997
			EP 0844818 A1	03-06-1998
			JP 11511143 T	28-09-1999
			US 5994382 A	30-11-1999
			ZA 9606956 A	20-03-1998
WO 03084330	A	16-10-2003	WO 03084330 A1	16-10-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**